

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60064413 A**

(43) Date of publication of application: **13 . 04 . 85**

(51) Int. Cl

**H01F 10/30**  
**G11B 5/66**

(21) Application number: **58171376**

(22) Date of filing: **19 . 09 . 83**

(71) Applicant: **HITACHI LTD HITACHI MAXELL LTD**

(72) Inventor: **YOSHIDA KAZUYOSHI**  
**TSUMITA NORIKAZU**  
**ASADA SEIICHI**

(54) **VERTICAL MAGNETIC RECORDING MEDIUM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve long axis orientation of Co particle and thereby also improve magnetic characteristic of vertical magnetization film by forming a Co-O magnetic film after forming a metal oxide film as the lower layer on the surface of the base material.

CONSTITUTION: A vertical magnetization film is formed with a polycrystalline thin film magnetic material constituted by needle crystal particle group of Co of

which surface is covered with an oxide layer is formed on the surface of non- magnetic base material in the specified shape. In this case, the long axis direction of needle crystal particle of Co is oriented vertically in average to the surface of base material. As an intermediate layer, an oxide layer such as CoO, NiO, FeO, TiO, NbO, VO, is provided between the base material and vertical magnetization film. Thereby, long axis orientation of Co particle is improved and vertical magnetization characteristic can be improved.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-64413

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月13日

H 01 F 10/30  
G 11 B 5/66

7354-5E  
7350-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 垂直磁気記録媒体

⑯ 特 願 昭58-171376

⑰ 出 願 昭58(1983)9月19日

⑱ 発 明 者 吉 田 和 悦 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内  
⑲ 発 明 者 積 田 則 和 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内  
⑳ 発 明 者 朝 田 誠 一 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内  
㉑ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
㉒ 出 願 人 日立マクセル株式会社 茨木市丑寅1丁目1番88号  
㉓ 代 理 人 弁理士 高橋 明夫 外1名

明 細 書

発明の名称 垂直磁気記録媒体

特許請求の範囲

表面を酸化物層で覆われたCoの針状結晶粒子群から構成された多結晶薄膜磁性体からなり、該磁性体を構成するCoの針状結晶粒子の長軸方向が、所定形状を有した非磁性基体表面に対して、平均的に垂直方向に配向した垂直磁化膜において、非磁性基体表面と垂直磁化膜の間に、中間層として、CoO、NiO、FeO、TiO、NbO、VO等の酸化物層を設けたことを特徴とした垂直磁気記録媒体。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、所定の形状を有する非磁性基体上に被着したCoとCo酸化物から構成される垂直磁化膜に係り、特にかかる垂直磁化膜を用いた磁気テープあるいは磁気ディスクに関する。

〔発明の背景〕

発明者等は先に真空蒸着法でCoを蒸着する膜

Co蒸着膜を基体表面に対して垂直に入射させるとともに、適当な酸素を導入しながら形成したCo蒸着膜が、膜内の酸素含有量30~40原子%において垂直磁化膜となることを提案した。

このCo-O系垂直磁化膜は、従来からよく知られているCo-Cr等の合金系材料を用いた垂直磁化膜に比較して、膜厚が0.1μm以下の薄膜においても垂直磁化膜となることや、Co-O系材料自身の曲げ剛性率が小さいことから、柔軟性が要求される磁気テープやフロッピーディスク用媒体として好ましい磁気特性を持つている。

しかしながら、このCo-O系垂直磁化膜においては垂直配向性の目安となる、 $M_{r\perp}/M_{r\parallel}$  (膜面に垂直方向に磁界を印加した時の残留磁化 $M_{r\perp}$ と膜面内に磁界を印加した時の残留磁化 $M_{r\parallel}$ の比)はたかだか1.3程度であり、Co-Cr垂直磁化膜において $M_{r\perp}/M_{r\parallel}$ が3程度となることから比較すると、Co-O系磁性膜では垂直磁化膜としての磁気特性が劣っているという問題点があると同時に、その飽和磁束密度( $4\pi M_s$ )が

3500 G以下では垂直磁化膜とならない欠点があった。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は、上記したようなCo-O系垂直磁化膜の欠点を改良して、その磁気特性を向上させ、垂直磁気記録用媒体として好適な垂直磁化膜を提供することにある。

#### 〔発明の概要〕

上記目的を達成するための本発明の構成は、表面を酸化物層で覆われたC。の針状結晶粒子群から構成された多結晶薄膜磁性体からなり、該磁性体を構成するC。の針状結晶粒子の長軸方向が、所定形状を有した非磁性基体表面に対して、平均的に垂直方向に配向した垂直磁化膜において、非磁性基体表面と垂直磁化膜の間に、中間層として、CoO, NiO, FeO, TiO, NbO, VO等の酸化物層を設けることにある。

一般に従来からよく知られているCo-Cr膜が垂直磁化膜となる理由についてはつぎのように考えられている。スパッタリング法あるいは真空

蒸着法で作製したCo-Cr膜の断面をSEM等で観察すると、膜面に垂直方向に結晶粒子が成長した柱状構造が観察される。垂直磁気異方性の大きいCo-Cr膜は、この柱状方向に沿ってC。のC軸が配向していることが、X線回折法により解析されている。Co-Cr膜の垂直磁気異方性は、このC。のC軸が垂直配向していることに一つの原因があるが、さらにCrを添加することにより、Co-Cr膜の飽和磁化( $M_s$ )が減少し、C軸が垂直配向していることに由来する垂直磁気異方性の大きさ( $K_u$ )が、磁化が膜面に垂直方向に向いた時の静磁エネルギー( $2\pi M_s^2$ )より大となるという下記(1)式の関係が満たされていることが二番目の理由である。

$$K_u > 2\pi M_s^2 \quad \dots(1)$$

Co-O系磁性膜においても、その断面はC。-Cr膜と類似した柱状構造をもち、C。のC軸が膜面に垂直方向に配向している。また常温において非磁性の酸化コバルト(CoO)が存在していることがX線回折法により知ることができ、

このことからわかるように、Co-O系磁性膜が垂直磁化膜となり得る原因は、Co-Cr膜の場合と同様にC。のC軸が垂直配向していることと非磁性のCoOが存在することにより静磁エネルギーが減少することにあると考えられる。

ところでCo-O系垂直磁化膜では、その磁気特性がCo-Cr膜に比較し劣っていることを述べたが、その主な原因はC。粒子のC軸配向性が、またCo-Crに比較して劣っている点にあると考えられる。

発明者等は、C。粒子のC軸配向性を改善する方法として、あらかじめ基体表面にCoO, NiO, FeO, TiO, NbO, VO等の金属酸化物を下地層として真空蒸着法あるいはスパッタリング法で形成した後、Co-O系磁性膜を作製することにより、磁気特性が改善されることを見出した。特にこのようにして作製したCo-O系垂直磁化膜の $M_{90}$ と $M_{180}$ の比は2.0以上となり、下地層が存在しなかつた場合の1.3に比較して大巾に向上するとともに、飽和磁束密度( $4\pi M_s$ )が

3500 G以下の場合においても垂直磁化膜を得ることが可能となつた。

以上の効果は、Co-O系垂直磁化膜が垂直磁気記録用材料として適用できる可能性を広げるものであり、その実用上の利点は大きい。

#### 〔発明の実施例〕

以下、本発明を比較例をまじえ、実施例によって詳細に説明する。

##### 実施例 1

第1図に示した電子線加熱型蒸着装置を用い、光学研磨されたガラス基板上にC。の蒸着を行なつた。第1図において、1はガラス基板、2はB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>蒸着源、3はニードルバルブ、4は基板加熱用ヒーター、5はシャッターである。なおB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>蒸着源は4個のハースをもっており、ハースを回転させることにより、真空を破ることなく、4個の元素あるいは化合物を連続蒸着できるようになっている。

上記の装置を用い、C。蒸着流と蒸着法線のなす角度 $\theta$ を90°に設定し、基板温度100℃、蒸

蒸着速度約1.000Å/分、酸素分圧 $4 \times 10^{-6}$

Torrの酸素過剰の条件で第1回目のC<sub>0</sub>の蒸着を行ない、膜厚約0.1μmの半透明なC<sub>0</sub>酸化物の膜を形成した。その後シャッターを閉じ、酸素分圧を減らし、再度C<sub>0</sub>の蒸着を行なった。二回目の蒸着においては酸素分圧を $0 \times 10^{-6}$ ,  $1.0 \times 10^{-6}$ ,  $1.5 \times 10^{-6}$ ,  $2.4 \times 10^{-6}$ ,  $3.1 \times 10^{-6}$  Torrの5通りとし、膜厚約0.1μmの試料A1～A5を得た。

また比較試料として、C<sub>0</sub>の酸化物層を設けず、直接ガラス基板上に、他の条件を同じにして酸素分圧 $0 \times 10^{-6}$ ,  $1.2 \times 10^{-6}$ ,  $1.5 \times 10^{-6}$ ,  $2.5 \times 10^{-6}$ ,  $3.2 \times 10^{-6}$  Torrの条件で作製した5種類のC<sub>0</sub>蒸着膜B1～B5を得た。

これら合計10種類のC<sub>0</sub>蒸着膜試料について、その磁気特性をV8M(試料磁気型磁力計)により測定した。その結果を第2図に図表で示す。図中、⊥、∠はそれぞれ印加磁界が膜面に垂直方向、膜面内方向であることを示している。

なお酸素過剰な条件において、第1回目に蒸着

したC<sub>0</sub>膜は、反射X線回折像を解析することにより、一酸化コバルト(C<sub>0</sub>O)となつてゐることがわかつた。

第1表から分かるように、下地層としてC<sub>0</sub>O膜を設けた試料A1～A5においては、飽和磁束密度(4πMs)が6300G近傍においてMr⊥/Mr∠が1.0以上となり垂直磁化膜が実現する。さらに飽和磁束密度が減少すると、Mr⊥/Mr∠は増大し3400Gにおいて最大値2.0をとる。

また1500Gにおいても1.8となり、まだ良好な垂直磁化膜となつてゐる。一方、C<sub>0</sub>Oを下地層として設けていない試料(B1～B5)においては、飽和磁束密度が3500G以下になると、Mr⊥/Mr∠は1.0以下となりもはや垂直磁化膜とならず、またMr⊥/Mr∠の最大値はせいぜい1.3程度であり、C<sub>0</sub>Oを下地層として設けた場合と比較し磁気特性の劣つてゐることは明らかである。

#### 実施例 2

実施例1と同じ装置を用いて、C<sub>0</sub>蒸着膜と基板法線のなす角度θを90°に設定し、基板温度

第 1 表

試料 No.	下地層	酸素分圧 [Torr]	飽和磁束密度 4πMs (G)	角型比 Mr⊥/Mr∠	Mr⊥/Mr∠	保磁力 Hc⊥(Oe)	Hc⊥/Hc∠
A-1	C <sub>0</sub> O	$\sim 0 \times 10^{-6}$	16000	0.05	0.1	300	60
A-2	“	$1.0 \times 10^{-6}$	11000	0.13	0.3	1300	26
A-3	“	$1.5 \times 10^{-6}$	6300	0.23	1.5	900	23
A-4	“	$2.4 \times 10^{-6}$	3460	0.20	2.0	600	1.6
A-5	“	$3.1 \times 10^{-6}$	1500	0.18	1.8	550	1.8
B-1	なし	$\sim 0 \times 10^{-6}$	16000	0.05	0.1	300	60
B-2	“	$1.2 \times 10^{-6}$	10500	0.11	0.3	1250	21
B-3	“	$1.5 \times 10^{-6}$	5300	0.21	1.3	800	23
B-4	“	$2.5 \times 10^{-6}$	3500	0.18	1.0	500	1.2
B-5	“	$3.2 \times 10^{-6}$	1300	$\sim 0$	$\sim 0$	$\sim 0$	$\sim 0$

第 2 表

試料 No.	下地層	酸素分圧 [Torr]	飽和磁束密度 4πMs (G)	角型比 Mr⊥/Mr∠	Mr⊥/Mr∠	保磁力 Hc⊥(Oe)	Hc⊥/Hc∠
C-1	C <sub>0</sub> O	$1.5 \times 10^{-6}$	6100	0.13	0.9	520	1.3
C-2	“	$2.4 \times 10^{-6}$	3500	0.10	0.7	470	1.1

100°C、蒸着速度約1.000Å/min、酸素分圧 $7 \times 10^{-6}$  Torrの酸素過剰状態で、C<sub>60</sub>の蒸着を行ない、膜厚0.1μmのC<sub>60</sub>酸化物層を形成した。その後シャッターを閉じ、酸素分圧 $1.5 \times 10^{-6}$ 、 $2.4 \times 10^{-6}$  Torrの条件で、再度C<sub>60</sub>の蒸着を行ない膜厚0.1μmの試料C1とC2を得た。これらの試料の磁気特性を第2表に示す。

なお、酸素過剰な条件において蒸着したC<sub>60</sub>膜は、X線回折像を解析することにより、酸化コバルト(C<sub>60</sub>O<sub>4</sub>)となつていことがわかつている。

第2表からわかるように、下地層としてC<sub>60</sub>O<sub>4</sub>膜を設けると、飽和磁束密度が6100G、3500Gにおける $M_{r\perp}/M_r$ はそれぞれ0.9、0.7となり、もはや垂直磁化膜とならず、C<sub>60</sub>O<sub>4</sub>膜は垂直磁化膜の実現を逆に阻害する。

以上の実施例1、2からわかるように、C<sub>60</sub>酸化物を下地層として用いた場合、C<sub>60</sub>-O系垂直磁化膜の特性改善に対して、二価のC<sub>60</sub>O膜が有効であり、それ以上の酸化価数をもつC<sub>60</sub>O<sub>4</sub>は

逆に垂直磁化膜の実現を阻害するのである。

### 実施例3

第1図に示した電子線加熱型蒸着装置を用いて、下地層として膜厚約0.1μmのTiO膜、NiO膜、FeO膜、NbO膜、VO膜を形成した後、酸素分圧約 $2.5 \times 10^{-6}$ あるいは $3.0 \times 10^{-6}$  Torrの条件で、膜厚約0.1μmのC<sub>60</sub>-O系磁性膜を形成し、合計10種類の試料を得た。TiO膜はTiOのペレットを用いてEB蒸着を行った他は、NiO膜、FeO膜、NbO膜、VO膜については、C<sub>60</sub>O膜の形成方法と同様に、適当な酸素分圧のもとで各種金属単体をガラス基板上蒸着し下地層とした。またC<sub>60</sub>-O系磁性膜の蒸着条件は酸素分圧を除き、実施例1と同じである。

これら10種類のC<sub>60</sub>蒸着膜の磁気特性を、第3表に示す。

なお、下地層の結晶構造はX線回折法により、TiO、NiO、FeO、NbO、VOの二価の酸化物となつていことを確認した。

第3表からわかるように、下地層として、TiO、

NiO、FeO、NbO、VO膜を設けた試料は、第1表に示した下地層を設けていない試料が垂直磁化膜となり得ない、飽和磁束密度1500G付近においても、角型比 $M_{r\perp}/M_r$ が0.17以上の垂直磁化膜となつてい。また飽和磁束密度が約3500G付近における角型比 $M_{r\perp}/M_r$ は、いずれの試料についても0.19以上となる。

特にTiO、VO、NiO膜を下地層とした試料では $M_{r\perp}/M_r$ が0.24以上となり、さらに保磁力 $H_{c\perp}$ も700Oeと高保磁力化され、優れた垂直磁化膜を得ることができる。

また上記した二価の金属酸化物以外に、TiO<sub>2</sub>、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の高級酸化物を下地層として形成し、C<sub>60</sub>-O系磁性膜の磁気特性を検討したが、実施例3のC<sub>60</sub>O<sub>4</sub>の場合と同様に、垂直磁化膜の実現を阻害するか、特性向上には効果のないことが確かめられた。

以上の実施例からもわかるように、C<sub>60</sub>-O系磁性膜の垂直磁気特性を向上させる下地層としては、C<sub>60</sub>Oの他に、TiO、NiO、FeO、NbO、

表 3

試料名	下地層	酸素分圧 [Torr]	飽和磁束密度 4πM <sub>s</sub> [G]	角型比 M <sub>r⊥</sub> /M <sub>r</sub>	M <sub>r⊥</sub> /M <sub>r</sub>	保磁力 H <sub>c⊥</sub> [Oe]	H <sub>c⊥</sub> /H <sub>c</sub>
D-1	TiO	$2.5 \times 10^{-6}$	3700	0.26	22	700	20
D-2	・	$3.0 \times 10^{-6}$	1600	0.22	20	530	18
D-3	NiO	$2.6 \times 10^{-6}$	3500	0.24	22	730	19
D-4	・	$2.8 \times 10^{-6}$	1800	0.20	19	550	20
D-5	FeO	$2.5 \times 10^{-6}$	3600	0.20	20	750	23
D-6	・	$3.1 \times 10^{-6}$	1700	0.19	18	640	17
D-7	NbO	$2.3 \times 10^{-6}$	3900	0.19	18	620	16
D-8	・	$3.2 \times 10^{-6}$	1400	0.17	16	530	18
D-9	VO	$2.5 \times 10^{-6}$	3400	0.26	23	680	20
D-10	・	$2.9 \times 10^{-6}$	1700	0.23	21	550	19

VO等の酸化物膜が有効であることがわかる。なかでもTiO、NiO、VO膜で顕微な効果を示すことが明らかとなつた。

以上詳述した実施例から、C-O系垂直磁化膜の磁気特性を向上させるには、C-O系垂直磁化膜を形成する前に、あらかじめ基体上にCoO、TiO、NiO、FeO、NbO、VOの二価の金属酸化物を形成することが有効なことがわかる。

なお、以上の実施例で述べたC<sub>2</sub>蒸着膜の作製条件、例えば、酸素分圧は、C<sub>2</sub>の蒸着速度との相対的な関係によつて定まるものであり、以上の実施例の制限を受けるものではない。また下地膜の形成法を真空蒸着法にかぎつたが、所望の組成をもつた金属酸化物をターゲットとしたスパッタリング法、あるいは酸素雰囲気中における反応性スパッタリング法を用いて下地膜を形成しても、実施例と同様な効果が得られることは言うまでもない。

蒸着用の基体としては、従来用いられている有機ポリマー、例えばポリエステル、あるいは炭素

に絶縁膜を形成した金属板、例えばAl板等が用いられる。また、基体の形状は通、長尺状もしくは円板状とするが、必要に応じて任意の形状としてよい。

#### 〔発明の効果〕

以上説明したところから明らかなように、本発明は、C-O系垂直磁化膜の磁気特性を向上させ、さらにC-O系垂直磁化膜の特長である小さな曲げ剛性率を高めることがないため、磁気テープ、磁気フロッピーディスク用垂直磁気記録媒体材料として大きな効果を有する。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明の蒸着膜の作製に用いた電子線加熱型蒸着装置の概略図である。

1…ガラス基板、2…EB蒸着源、3…ニードルバルブ、4…基板加熱用ヒーター、5…シャッタ―。

代 理 人 弁 理 士 高 橋 明 夫

第 1 図

